



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04042984 A**(43) Date of publication of application: **13.02.92**

(51) Int. Cl.

**H01S 3/18**  
**H01L 21/302**  
**H01L 21/461**

(21) Application number: **02148094**(22) Date of filing: **06.06.90**(71) Applicant: **SEIKO EPSON CORP**(72) Inventor: **SEKI TETSUYA**

(54) **MANUFACTURE OF GROUP II-VI COMPOUND  
 SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT**

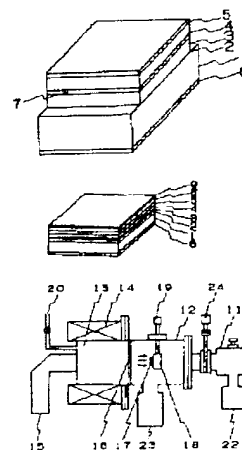
includes at least halogen element.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&amp;Japio

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a resonator reflecting surface of a group II-VI compound semiconductor light emitting element having possibility of microscopic formation, reproducibility and practical utility by forming an optical resonator surface with an etching mask, activating reactive gas in a discharge chamber isolation type microwave exciting ECR plasma chamber, and emitting an ion beam having uniform directionality to a material to be processed.

**CONSTITUTION:** A method of manufacturing a semiconductor light emitting element made of group II-VI compound semiconductor has a step of forming an etching mask 9 on an optical resonator surface 7, and steps of activating reactive gas in a discharge chamber isolation type microwave exciting ECR plasma chamber 13 and emitting an ion beam having uniform direction to a material 17 to be processed to dry etch it. The material of the mask 9 includes, for example, insulator such as photoresist, silicon oxide, silicon nitride, etc., metal such as molybdenum, nickel, etc. The gas



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

平4-42984

⑫ Int. Cl.<sup>5</sup>

H 01 S 3/18  
H 01 L 21/302  
21/461

識別記号

D

庁内整理番号

9170-4M  
7353-4M  
7353-4M

⑬ 公開 平成4年(1992)2月13日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全5頁)

⑭ 発明の名称 II-VI族化合物半導体発光素子の製造方法

⑮ 特 願 平2-148094

⑯ 出 願 平2(1990)6月6日

⑰ 発 明 者 関 哲 也 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式

会社内

⑱ 出 願 人 セイコーエプソン株式 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号  
会社

⑲ 代 理 人 弁理士 鈴木 喜三郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

II-VI族化合物半導体発光素子の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) II-VI族化合物半導体より成る半導体発光素子の製造方法において、光共振器面は、エッチングマスクを形成する工程と、反応性ガスを放電室分離型のマイクロ波励起・ECRプラズマ室で活性化させ、被処理材料に一樣な方向を持ったイオンビームを照射することによりドライエッチングを行う工程により形成することを特徴とするII-VI族化合物半導体発光素子の製造方法。

(2) 前記エッチングマスクの材質は、フォトリソグ、シリコン酸化物、シリコン窒化物などの絶縁物、モリブデン、ニッケルなどの金属であることを特徴とする請求項1記載のII-VI族化合物半導体発光素子の製造方法。

(3) 前記反応性ガスは、少なくともハロゲン

元素を含むことを特徴とする請求項1記載のII-VI族化合物半導体発光素子の製造方法。

(4) 前記反応性ガスの圧力は、 $5 \times 10^{-3}$  Pa から1 Pa の範囲であることを特徴とする請求項1記載のII-VI族化合物半導体発光素子の製造方法。

(5) マイクロ波入射出力は、1 W 以上1 kW 以下の範囲であることを特徴とする請求項1記載のII-VI族化合物半導体発光素子の製造方法。

(6) 前記イオンビームを放電室より被処理材料に引き出すための電圧は、0 V 以上1 kV 以下の範囲であることを特徴とする請求項1記載のII-VI族化合物半導体発光素子の製造方法。

(7) エッチング時の被処理材料の温度は0℃以上80℃以下であることを特徴とするII-VI族化合物半導体発光素子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、II-VI族化合物半導体発光素子の製

造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

セレン化亜鉛( $ZnSe$ )、硫化亜鉛( $ZnS$ )など、およびこれらの混晶より成るⅡ-Ⅵ族化合物半導体発光素子において、従来の光共振器の反射面は、 $\{110\}$ 結晶面のへき開性を利用して形成されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、前述の従来技術によるⅡ-Ⅵ族化合物半導体発光素子の共振器反射面の加工には、以下の問題がある。

前述のへき開面は原子オーグの平滑性、平行性を有する優れた反射面である。しかしながら、へき開により作製される発光素子は、へき開し、チップにすることにより初めてその特性を示すものであり、ウェハー単位での特性評価をおこなうことは不可能で、最終製品に近い状態で評価を必要があり、特性が悪い場合の損失が大きい。またへき開工程は微細化が困難で、素子サイズも共振器

クを形成する工程と、反応性ガスを放電室分離型のマイクロ波励起・ECRプラズマ室で活性化させ、被処理材料に一樣な方向を持ったイオンビームを照射することによりドライエッチングを行う工程により形成することを特徴としている。

また、エッチングマスクの材質は、フォトレジスト、シリコン酸化物、シリコン窒化物などの絶縁物、モリブデン、ニッケルなどの金属であることを特徴としている。

また、反応性ガスは、少なくともハロゲン元素を含むことを特徴としている。

また、反応性ガスの圧力は、 $5 \times 10^{-3} \text{Pa}$  から  $1 \text{Pa}$  の範囲であることを特徴としている。

また、マイクロ波入射出力は、 $1 \text{W}$  以上  $1 \text{kW}$  以下の範囲であることを特徴としている。

また、イオンビームを放電室より被処理材料に引き出すための電圧は、 $0 \text{V}$  以上  $1 \text{kV}$  以下の範囲であることを特徴としている。

また、エッチング時の被処理材料の温度は  $0$  で以上  $80$  で以下であることを特徴としている。

長に依存し、OECなど集積化を考える場合に大きな障害となっていた。

さらに、Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体は、Ⅲ-V族化合物半導体よりもイオン結合性が大きいので、機械的強度が弱い。そのためへき開工程など機械的要素の高い工程においてはへき開面などにクラックが発生しやすく、歩留まりが大きく低下していた。このようにⅡ-Ⅵ族化合物半導体のへき開はⅢ-V族化合物半導体に比べ難しく、光共振器の作製には、へき開にかわる機械的要素の少ない製造方法が必要とされていた。

そこで本発明は、上記問題点を解決するもので、その目的とするところは、微細加工が可能で、再現性、実用性があるⅡ-Ⅵ族化合物半導体発光素子の共振器反射面の製造方法を提供するところにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の化合物半導体のエッチング方法は、Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体より成る半導体発光素子の製造方法において、光共振器面は、エッチングマス

〔実施例〕

以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

まず第3図に本発明の実施例における反応性イオンビームエッチング装置の構成概略断面図を示す。反応性の強いハロゲン元素を含むガスをエッチングガスとして用いるため、試料準備室11とエッチング室12がゲートバルブ24により分離された構造となっており、エッチング室12は常に高真空状態に保たれている。13は電子・サイクロトロン共振(ECR)プラズマ室であり、磁場発生用円筒ドーナツ型コイル14で囲まれ、マイクロ波導波管15との接続部には、マイクロ波導入石英窓がある。マイクロ波で電離・発生した電子は、軸対称磁場によりサイクロトロン運動を行いながらガスと衝突を繰り返す。この回転周期は、磁場強度が、例えば875ガウスするときマイクロ波の周波数、例えば2.45GHzと一致し、電子系は共振的にマイクロ波のエネルギーを吸収する。このため低いガス圧でも放電が持続し、

高いプラズマ密度が得られ、反応性ガスが長寿命で使用できる。さらに中心部での高い電解分布により、電子・イオンが中心部に集束するので、イオンによるプラズマ室側壁のスパッタ効果が小さく、高洗浄なプラズマが得られる。ECRプラズマ室13で発生したイオンは、メッシュ状の引出し電極部16で加速され、試料17に照射される。サンプルホルダー18は、マニピュレータ19により鉛直方向を軸として360°回転させることができ、試料に入射するイオンビームの方向を変えることができる。

第1図は、本発明の一実施例を示す半導体レーザの構造斜視図である。n型GaAs基板1上にn型ZnSe層2、ZnSxTe<sub>1-x</sub>(X=0.35)層3、p型ZnSe層4を積層した構造であり、5、6は各々n型、p型オーミック電極である。ZnSe、ZnSxTe<sub>1-x</sub>(X=0.35)はほぼ格子定数と同じで、エネルギーギャップはZnSeの方が約0.2eV大きいので、ZnSe層はクラッド層として機能する。光共振面7は、

は、サイドエッチング量の僅少なドライエッチングの方が望ましい。そしてT19をマスクとして、フォトリソ8のエッチングを酸素プラズマを用いたRIE法により行う。(第2図(c))  
このとき注意しなければならないことは、酸素ガスの圧力である。テーパを持たない垂直な断面形状のエッチングマスクの作製には、通常の平行平板型のドライエッチング装置を用いた場合、酸素ガスの圧力は5Pa程度が望ましい。圧力を高くし過ぎると、エッチングが等方的に進行するので、この場合適していない。フォトリソ8のエッチングマスクとして用いたT19は緩衝フッ酸溶液などで除去しておく。

次に、反応性イオンビームエッチングを行う。エッチングガスとして純塩素ガス(99.999%)、ガス圧力 $1 \times 10^{-1}$ Pa、マイクロ波入射出力200W、引出し電圧400V、イオンビームの入射方向は基板に垂直方向の条件でエッチングを行った。このときのZnSe、ZnSTeのエッチング速度は約850Å/分、フォトリソ

本発明による反応性イオンビームエッチング法により形成されている。第2図(a)~(d)は、第1図の素子の作製工程を示したものである。まず、SiドープGaAs基板1上にInあるいはGaドープのZnSe層2、ZnSxTe<sub>1-x</sub>(X=0.35)層3、NドープZnSe層4を分子線エピタキシャル成長法などにより積層させ、その後n型電極5、p型電極6を形成する。次にフォトリソ(ポジタイプ)8を基板表面全面にコーティングし250℃で30~120分ベーキングを行う。そしてT19を約1000Å電子ビーム蒸着法などにより形成する。(第2図(a))

次に第2図(b)に示すように、通常のフォトリソグラフィ工程により、フォトリソ10のパターン形成を行う。次にフォトリソ10をマスクとしてT19のエッチングを行う。

エッチング方法は、ウェットエッチングでは、緩衝フッ酸溶液を用い、ドライエッチングでは、CF<sub>4</sub>ガスを用いた反応性イオンエッチング(RIE)法を用いるが、精密なパターン転写を行うに

は約250Å/分であった。フォトリソマスク10が垂直断面であり、ZnSeとZnSTeが等速エッチングであるため、第2図(d)に示すように、ヘテロ接合界面でもスムーズな垂直端面が得られる。この垂直端面は原子面レベルで平滑なものであり、またエッチングによるダメージもほとんどないものであり、半導体レーザの共振面として利用できる。またここで多少複雑な工程によりマスクの作製を行っているが、この理由は、フォトリソをマスクとする場合、通常のフォトリソ工程により作製されたマスクがテーパを持つため垂直な断面が得られないためである。

この後残留しているフォトリソをフッ酸などにより除去し、へき開などにより素子の分離を行えば第1図の素子が完成する。このへき開は単なる分離の工程であるため従来の共振面作製のような厳密さは要求されない。

以上のような垂直でありかつ平滑でありまたダメージの少ないエッチング条件は以下の通りである。まずガス圧力についてはイオンビームと中性

粒子の平均自由行程が同程度になればエッチングに指向性がなくなることと、実用的なエッチング速度を得るという理由から $1 \times 10^{-3}$  Pa以上1 Pa以下がよい。マイクロ波入射出力に関しては出力を高くし過ぎるとプラズマ温度が上昇し電極の熱変形がおこったり、基板温度も輻射熱であってしまい温度制御が困難となるため1 W以上1000 W以下がよい。引出し電圧は、高すぎれば基板に大きなダメージを与えてしまうため0 V以上1000 V以下がよい。特にII-VI族化合物半導体の構成元素はイオン性が高いため、Clなどのハロゲン元素と化学反応をしやすく、反応生成物の蒸気圧により物質表面から離脱しエッチングが進行する割合が大きいため、イオンの持つエネルギーが小さくてすむ。このため低い引出し電圧でもエッチング進行し、GaAsなどのIII-V族化合物半導体に比べ、ダメージの少ないエッチング達成される。またII-VI族化合物半導体の構成元素のハロゲン化物はほとんど2個のハロゲン元素と結合した反応生成物を形成する。、例えば

ZnSeのZn、Seの塩化物は、 $ZnCl_2$ 、 $SeCl_2$ を形成する。これらの反応生成物は、化学的にはそれほど活性でないため側壁のエッチングを保護する効果がGaAsなどのIII-V族化合物半導体に比べ大きく、異方性エッチングが強く、垂直断面を得やすい。

基板温度に関しては80℃以上では、 $ZnCl$ 、 $SeCl$ などの側壁保護膜が蒸発してしまい、表面で散乱されたイオンにより側面の不均一なエッチング起こり、モホロジーが荒れてしまい適当でない。また0度以下では、基板温度が周囲温度より低くなりすぎるため塩素ガスの付着など汚染が大きくなるので適当ではない。

本実施例においては、II-VI族化合物半導体としてZnSe、ZnSTeについて説明を行ったが、ZnSSe、CdTe等、他のII-VI族化合物半導体についても有効である。またエッチングマスクとしてフォトリソストを用いて説明を行ったが、被エッチング材料に対して、選択比のとれるもの、例えばZnSeを被エッチング材料とし

た場合、 $SiO_x$ 、 $SiN_x$ などの絶縁物、Mo、Niなどの金属についても有効である。また、エッチングガスとして、純塩素ガスを用いているが、ハロゲン元素を含むガス、例えば $BCl_3$ 、 $CCl_2F_2$ 、などでもよい。また、発光素子の構造についても端面出射型のものであれば全てに適用される。

#### [発明の効果]

以上述べたように、本発明によれば以下の効果が得られる。

(1) ドライブプロセスにより共振面の作製を行うため従来のへき開プロセスに比べ再現性、歩留まりが飛躍的に向上する。

(2) 光共振器の共振器長がフォトリソ工程の精度により決まるため、従来の機械的精度に比べ精度が向上し、微細化も可能となる。

(3) 発光素子と電子デバイスのモノリシックな集積が可能である。

(4) ウエハー単位でのスクリーニングができ製造コストの低減となる。

#### 4. 図面の簡単な説明

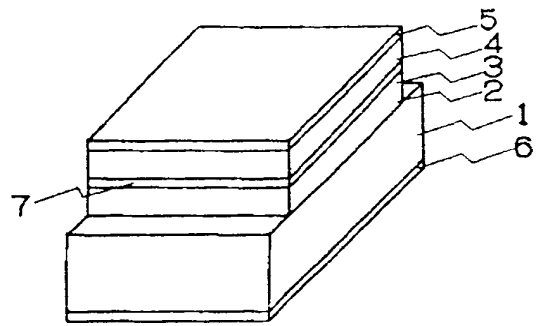
第1図は、本発明の一実施例を示す半導体レーザの構造斜視図。

第2図(a)～(d)は、第1図の半導体レーザの作製工程を示した図。

第3図は、本発明の実施例に用いたエッチング装置の構成概略説明図。

- 1・・・n型GaAs基板
- 2・・・n型ZnSe層
- 3・・・ $ZnS_xTe_{1-x}$  ( $x=0.35$ )層
- 4・・・p型ZnSe層
- 5・・・n型電極
- 6・・・p型電極
- 7・・・光共振面
- 8・・・フォトリソスト
- 9・・・Ti層
- 10・・・フォトリソスト
- 11・・・試料準備室
- 12・・・エッチング室

- 13・・・ECRプラズマ発生室
- 14・・・電磁石
- 15・・・マイクロ波導波管
- 16・・・引出し電極
- 17・・・試料
- 18・・・サンプルホルダー
- 19・・・マニピュレータ
- 20・・・ガス導入部
- 21・・・搬送棒
- 22・・・排気系
- 23・・・排気系
- 24・・・ゲートバルブ

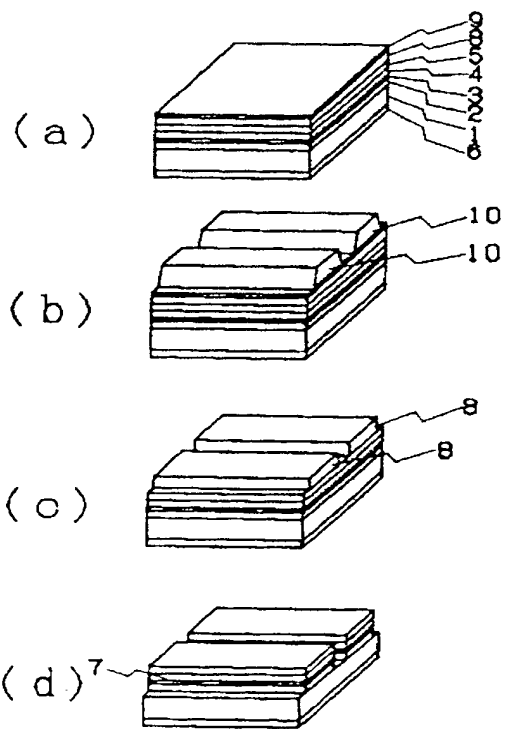


第1図

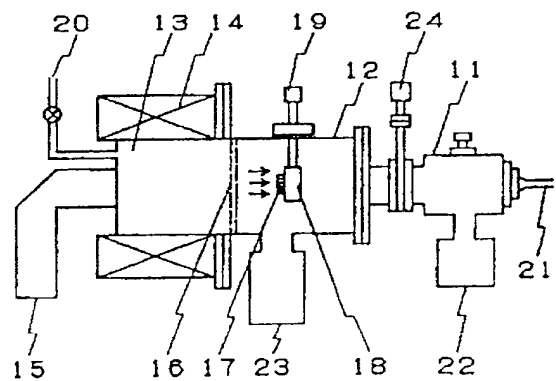
以 上

出願人 セイコーエプソン株式会社

代理人 弁理士鈴木喜三郎 他1名



第2図



第3図